

**FIBER-REINFORCED POLYMER COMPOSITION**

**Publication number:** JP6200087

**Publication date:** 1994-07-19

**Inventor:** MAEKAWA KAZUHIRO; KITANO YOSHITADA;  
SEZUME TADASHI; YAGI YUKIHIKO; IWANAMI KUNIO

**Applicant:** TONEN SEKIYUKAGAKU KK

**Classification:**

**- international:** C08K5/09; C08K7/14; C08L23/02; C08L23/26;  
C08L77/00; C08K5/00; C08K7/00; C08L23/00;  
C08L77/00; (IPC1-7): C08L23/02; C08K5/09; C08K7/14;  
C08L23/02; C08L23/26; C08L77/00

**- european:**

**Application number:** JP19920075539 19920226

**Priority number(s):** JP19920075539 19920226

**Report a data error here**

**Abstract of JP6200087**

**PURPOSE:** To provide a fiber-reinforced polymer compsn. excellent in heat, chemical, impact and antifreeze resistances, moldability, strength at high temps. etc., by mainly using a glass fiber, a polyamide resin little liable to float the glass fiber on the surface thereof, and a polyolefin.

**CONSTITUTION:** A fiber-reinforced polymer compsn. comprises (a) 30-90wt.% polyamide resin; (b) 10-70wt.% in total of a polyolefin and a polyolefin modified with an unsatd. carboxylic acid or an anhydride thereof; (c) 0.01-10 pts.wt., per 100 pts.wt. of (a)+(b), of a carboxylic compd.; and (d) 5-50 pts.wt., per 100 pts.wt. of (a)+(b), of a glass fiber.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-200087

(43)公開日 平成6年(1994)7月19日

(51)Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/02	L C G	7107-4 J		
	L C V	7107-4 J		
C 0 8 K 5/09	K E P	7242-4 J		
7/14	K F T	7242-4 J		
C 0 8 L 23/26	L D A	7107-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-75539

(22)出願日 平成4年(1992)2月26日

(71)出願人 000221627

東燃化学株式会社

東京都中央区築地4丁目1番1号

(72)発明者 前川 和弘

神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号 東

燃化学株式会社技術開発センター内

(72)発明者 北野 吉祥

神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号 東

燃化学株式会社技術開発センター内

(72)発明者 瀬詰 忠司

神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号 東

燃化学株式会社技術開発センター内

(74)代理人 弁理士 高石 橋馬

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 繊維強化ポリマー組成物

(57)【要約】

【目的】 耐熱性、耐薬品性、耐衝撃性ととも耐不凍液性、成形性、高温下での強度等に優れ、ガラス繊維の表面浮現の少ないポリアミド樹脂とポリオレフィンとを主体とする繊維強化ポリマー組成物を提供する。

【構成】 (a) ポリアミド樹脂30~90重量%と、(b) ポリオレフィン、及び不飽和カルボン酸又はその無水物による変性ポリオレフィンの合計10~70重量%と、前記(a) + (b) の合計100 重量部に対して、(c) カルボキシル基含有化合物0.01~10重量部と、(d) ガラス繊維5~50重量部とを含有してなる組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ポリアミド樹脂30～90重量%と、(b) ポリオレフィン、及び不飽和カルボン酸又はその無水物による変性ポリオレフィンの合計10～70重量%と、前記(a) + (b)の合計100重量部に対して、(c) カルボキシル基含有化合物0.01～10重量部と、(d) ガラス繊維5～50重量部とを含有することを特徴とする繊維強化ポリマー組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリアミド樹脂とポリオレフィンとを主成分とする繊維強化ポリマー組成物に関し、特に耐熱性、耐薬品性、耐衝撃性ととも耐不凍液性、成形性、高温下での強度等に優れ、ガラス繊維の表面浮現の少ないポリアミド樹脂とポリオレフィンとを主体とする繊維強化ポリマー組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリアミド樹脂は耐熱性、耐薬品性に優れているので、各種の金属容器を代替するプラスチック容器に適している。例えば自動車の軽量化を目的として、ラジエータタンク等の容器をプラスチックで形成することが提案されているが、このような容器の場合には、特に強度や耐熱性に優れたナイロン6やナイロン66にガラス繊維を添加したものが好ましい。

【0003】しかしながら、ガラス繊維等で強化されたポリアミド樹脂は耐熱性、機械的強度及び長期耐久性等に優れているものの、耐水性、成形性、耐薬品性及び耐不凍液性に劣るという問題がある。特に自動車用ラジエータタンクに使用する場合、耐不凍液性は重要である。

【0004】以上のような不足する特性は一般にポリオレフィンが保有するものである。特公昭61-26939号は、(a) ポリアミド樹脂、(b) ポリプロピレン樹脂にエチレン性不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト共重合して得られる変性重合体および(c) 繊維状強化剤を含み、(a) 成分と(b) 成分が重量比で(a) : (b) = 70 : 30～95 : 5、かつ(c) 成分を、(a) 成分と(b) 成分の合計100重量部に対して、40～200重量部の割合で含有する組成物から形成されたことを特徴とするラジエータタンクを開示している。

【0005】また、特開昭62-241940号は、

【A】オレフィン重合体：30～95重量%、【B】ポリアミド：5～70重量%、【C】【A】 + 【B】 = 100重量部に対して集束剤としてアクリル系樹脂が用いられたガラス繊維：5～200重量部からなることを特徴とする自動車ラジエータタンク形成用プラスチック組成物を開示している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来の組成物は、ポリアミド樹脂とポリオレフィンとの相

溶性や、ガラス繊維とマトリックス樹脂との接着性等が向上されてはいるが、なおラジエータタンク等に要求される厳しい条件に関しては必ずしも満足ではなかった。

【0007】そこで、本発明者らは、ポリアミド樹脂と、不飽和カルボン酸又はその無水物による変性ポリオレフィンを含有するポリオレフィンとからなる樹脂成分に対して、特定の結束剤及びカップリング剤により処理したガラス繊維を添加してなる繊維強化ポリマー組成物を提案した(特開平1-278544号)。

10 【0008】この繊維強化ポリマー組成物は、ポリアミド樹脂とポリオレフィンとの相溶性、及びガラス繊維とマトリックス樹脂との接着性が良好であり、これによりポリアミド樹脂の特性を有するとともに、ポリオレフィンが有する耐水性、成形性及び耐不凍液性を有するものである。しかしながら、その後の研究の結果、上記組成物においても、射出成形性、高温下での強度等が必ずしも十分でない場合があり、また、得られる成形体の表面にガラス繊維が浮現することがあるということがわかった。

20 【0009】したがって本発明の目的は、耐熱性、耐薬品性、耐衝撃性ととも耐不凍液性、成形性、高温下での強度等に優れ、ガラス繊維の表面浮現の少ないポリアミド樹脂とポリオレフィンとを主体とする繊維強化ポリマー組成物を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記問題点に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、ポリアミド樹脂と不飽和カルボン酸又はその無水物による変性ポリオレフィンを含有するポリオレフィン樹脂とガラス繊維とからなる組成物において、ガラス繊維を特定の結束剤及びカップリング剤で処理しておくとともに、さらにアジピン酸、コハク酸等の低分子量のカルボキシル基含有化合物を添加してなるものは、耐熱性、耐薬品性、耐衝撃性ととも耐不凍液性、成形性、高温下での強度等に優れるとともに、その射出成形品はガラス繊維の表面浮現が少ないことを見出し、本発明に想到した。

30 【0011】すなわち本発明の繊維強化ポリマー組成物は、(a) ポリアミド樹脂30～90重量%と、(b) ポリオレフィン、及び不飽和カルボン酸又はその無水物による変性ポリオレフィンの合計10～70重量%と、前記(a) + (b)の合計100重量部に対して、(c) カルボキシル基含有化合物0.01～10重量部と、(d) ガラス繊維5～50重量部とを含有することを特徴とする。

40 【0012】本発明を以下詳細に説明する。本発明において(a) ポリアミド樹脂としては、ヘキサメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4-または2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、1, 3-または1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ビス(p-アミノシクロ

ヘキシルメタン)、m-またはp-キシリレンジアミンのような脂肪族、脂環族又は芳香族のジアミンと、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸のような脂肪族、脂環族又は芳香族のジカルボン酸とから製造されるポリアミド、6-アミノカブロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸のようなアミノカルボン酸から製造されるポリアミド、ε-カプロラクタム、ω-ドデカラクタムのようなラクタムから製造されるポリアミド、およびこれらの成分からなる共重合ポリアミド、またはこれらのポリアミドの混合物が挙げられる。具体的にはナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン9、ナイロン6/66、ナイロン66/610、ナイロン6/11、ナイロン6/12、ナイロン12、ナイロン46、非晶質ナイロン等が挙げられる。これらの中では、剛性、耐熱性の良好な点でナイロン6及びナイロン66が好ましい。

【0013】上記ポリアミド樹脂の分子量はとくに限定されないが、通常相対粘度 $\eta$ 、(JISK6810、98%硫酸中で測定)が0.5以上のものが用いられ、中でも2.0以上のものが機械的強度が優れている点で好ましい。

【0014】また、本発明において使用するポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1等の $\alpha$ -オレフィンの単独重合体、エチレンとプロピレン又は他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体、もしくはこれらの $\alpha$ -オレフィンの2種以上の共重合体等が挙げられる。これらの中では、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン等のポリエチレン及びポリプロピレンが好ましい。ポリプロピレンはホモポリマーに限られず、プロピレン成分を50モル%以上、好ましくは80モル%以上含む他の $\alpha$ -オレフィンとのランダムまたはブロック共重合体も使用することができる。プロピレンに共重合するコモノマーとしてはエチレンその他の $\alpha$ -オレフィンがあり、エチレンが特に好ましい。従って、本明細書において使用する用語「ポリプロピレン」はプロピレンのホモポリマーに限定されず共重合体をも含むものと解すべきである。

【0015】本発明において使用する変性ポリオレフィンとは、不飽和カルボン酸又はその無水物により変性したポリオレフィンである。不飽和カルボン酸またはその無水物としては、アクリル酸、メタクリル酸等のモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のジカルボン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等のジカルボン酸無水物等が挙げられ、特にジカルボン酸及びその無水物が好ましい。

【0016】また不飽和カルボン酸又はその無水物により変性するポリオレフィンとしては、上記ポリオレフィ

ンと同様に $\alpha$ -オレフィンの単独重合体に限らず、他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体も含む。

【0017】変性ポリオレフィン中の不飽和カルボン酸又はその無水物の含有量はアミン/カルボン酸のモル比が10~1000の範囲内となるようなものであるのが好ましく、具体的には0.01~15重量%であるのが好ましい。変性量が0.01重量%未満であると、変性ポリオレフィン添加によるポリアミド樹脂とポリオレフィンとの相溶性向上に十分な効果がなく、また15重量%を超えるとポリオレフィンとの相溶性が低下する。

【0018】変性ポリオレフィンの製造は溶液法又は溶融混練法のいずれでも行うことができる。溶融混練法の場合、ポリオレフィン、変性用不飽和カルボン酸(又は酸無水物)及び触媒を押出機や二軸混練機等に投入し、150~250℃の温度に加熱して溶融しながら混練する。また溶液法の場合、キシレン等の有機溶剤に上記出発物質を溶解し、80~140℃の温度で攪拌しながら行う。いずれの場合にも、触媒として通常のラジカル重合用触媒を用いることができ、例えば過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化ジターシャリーブチル、過酸化アセチル、ターシャリーブチルペルオキシ安息香酸、過酸化ジクミル、ペルオキシ安息香酸、ペルオキシ酢酸、ターシャリーブチルペルオキシビバレート等の過氧化物類や、アゾビスイソブチロニトリル等のジアゾ化合物類等が好ましい。触媒の添加量は変性用不飽和カルボン酸又はその無水物100重量部に対して1~100重量部程度である。

【0019】本発明の繊維強化ポリマー組成物において、樹脂成分(ポリアミド樹脂+ポリオレフィン+変性ポリオレフィン)を100重量%として、ポリアミド樹脂の含有量は30~90重量%で、ポリオレフィン+変性ポリオレフィンの含有量は10~70重量%である。ポリアミド樹脂が30重量%未満では(ポリオレフィン+変性ポリオレフィンが70重量%を超えると)、耐熱性及び機械的強度が不十分であり、またポリアミド樹脂が90重量%を超えると(ポリオレフィン+変性ポリオレフィンが10重量%未満では)、成形性及び耐不凍液性が不十分となり、かつコスト高となる。好ましい範囲はポリアミド樹脂が50~70重量%で、ポリオレフィン+変性ポリオレフィンが30~50重量%である。

【0020】変性ポリオレフィンの量及びそのカルボン酸基の量はポリアミド樹脂中の末端アミンの量と相関させるのが好ましい。何故なら、変性ポリオレフィン中のカルボン酸が溶融ブレンドの際、ポリアミド樹脂の末端アミンと反応して生成する変性ポリオレフィン-ポリアミドグラフト共重合体がポリオレフィンとポリアミドの相溶化剤となっていると考えられ、このグラフト共重合体の生成量がカルボン酸基/ポリアミド末端アミンのモル比に関係していると推察されるためである。従って、末端アミンのモル数と変性ポリオレフィン中のカルボン

酸基のモル数との比が10~1000となるように、変性ポリオレフィンの含有量を調節するのが好ましい。アミン/カルボン酸のモル比が10未満であると相溶化が進みすぎ、ポリアミド樹脂とポリオレフィンとの特性の平均化が起り、耐熱性が低下する。またアミン/カルボン酸のモル比が1000を超えると変性ポリオレフィンによる相溶化効果が不十分であり、得られる組成物の機械的強度が低くなる。より好ましいモル比は20~200である。

【0021】上述したような点から、ポリオレフィン+変性ポリオレフィンを100重量%として、変性ポリオレフィンの含有割合は0.0025重量%以上であるのが好ましく、特に変性ポリオレフィンが0.01~12.5重量%であるのが好ましい。

【0022】本発明において使用する(c)カルボキシル基含有化合物は、脂肪族、脂環族又は芳香族のモノ又は多価カルボン酸が好ましく、特にジカルボン酸が好ましい。これらの脂肪族、脂環族又は芳香族のジカルボン酸としては、例えばシュウ酸、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸(2価脂肪族)、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸等が挙げられる。特に炭素数2~20の脂肪族ジカルボン酸が好ましい。

【0023】上述したようなカルボキシル基含有化合物の配合割合は、樹脂成分(ポリアミド樹脂+ポリオレフィン+変性ポリオレフィン)の合計100重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.1~3重量部である。カルボキシル基含有化合物の配合割合が0.01重量部未満又は10重量部を超えると、その添加による射出成形性、高温下での強度、ガラス繊維の表面浮現の低減等の効果が十分でない。

【0024】また本発明において使用する(d)ガラス繊維は、(1)シラン系カップリング剤と、(2)カルボキシル基または酸無水物基を有するポリマーからなる結束剤とであらかじめ表面処理されていることが好ましい。かかる表面処理によって、ガラス繊維とマトリックス樹脂、特にポリアミド樹脂との接着性が改善され、耐熱性、耐不凍液性、機械的物性が大幅に向上する。

【0025】本発明に使用するシラン系カップリング剤としては、アミノシラン、エポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ヘキサメチルシラン、ビニルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0026】また、結束剤として使用し得るカルボキシル基または酸無水物基を有するポリマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸等のモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のジカルボン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等のジカルボン酸無水物等の重

合体、もしくはこれらとスチレン、エチレン等のビニル化合物等との共重合体などが挙げられる。この中ではモノカルボン酸あるいはジカルボン酸の共重合体が特に好ましい。

【0027】シランカップリング剤及び結束剤は、一般にシランカップリング剤及び結束剤を水溶液または水性エマルジョンにし、ガラス繊維を浸漬するか、または上記水溶液またはエマルジョンをガラス繊維にスプレーすることにより塗布する。この際シランカップリング剤と結束剤を1つの水溶液または水性エマルジョンとして同時に塗布しても良いし、あるいは別々の水溶液又は水性エマルジョンとして逐次塗布しても良い。逐次塗布する場合は、シランカップリング剤を先に塗布する方が好ましい。

【0028】シランカップリング剤及び結束剤を上記の方法で塗布した後、乾燥及びシランカップリング剤の硬化反応を促進するため、ガラス繊維を100~200℃で1~30分間加熱するのが好ましい。

【0029】シランカップリング剤の塗布量はガラス繊維を100重量%として、0.1~1重量%が好ましい。シランカップリング剤の塗布量が0.1重量%未満であるとガラス表面を完全に覆う事ができず、また1重量%を超えるとシランカップリング剤層の厚さが大きくなりすぎ、脆くなる傾向にある。特に好ましい塗布量は0.3~0.5重量%である。

【0030】また結束剤の塗布量はシランカップリング剤の5~20倍とするのが好ましい。即ちガラス繊維の重量に対し1.5重量%~10重量%が好ましい。結束剤の量が1.5重量%未満であるとガラス繊維を束ねる能力に欠け、またマトリックス樹脂との接着に劣る。結束剤の量が10重量%を越えると押出ブレンドにおけるガラス繊維の分散が悪くなる。

【0031】上述したようなガラス繊維の含有量は組成物全体を100重量部として5~50重量部である。ガラス繊維が5重量部未満であると組成物の耐熱性及び機械的強度が不十分であり、また50重量部を超えると成形性が低下して成形物の製造が困難となり、また機械的強度もかえって低下する。好ましいガラス繊維の含有量は15~40重量部である。なお、ガラス繊維は、チョップドストランド、ロービング、いずれも用いることができ、その繊維径5~15μmが好ましい。

【0032】本発明の繊維強化ポリマー組成物においては、ポリアミド樹脂が連続マトリックス相を形成し、ポリオレフィンが平均径0.5~5μmのドメイン相を形成するモルフォロジーを有することが好ましい。このようなモルフォロジーを有することにより、組成物の引張強度、曲げ弾性率、衝撃強度等の機械的物性が大幅に向上する。

【0033】本発明の繊維強化ポリマー組成物は、その他にその改質を目的として、他の添加剤、例えば無機充

填材、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、難燃剤、可塑剤、帯電防止剤、離型剤、発泡剤、核剤等を添加することができる。

〔0034〕本発明の組成物は一軸押出機、二軸押出機等の押出機を用いて、加熱溶融状態で混練することによって得ることができるが、下記の構造の二軸押出機により製造するのが好ましい。

〔0035〕図1に概略的に示すように、本発明の繊維強化ポリマー組成物を製造するための二軸押出機は

- (a) 長さ/直径(L/D)比が2.5以上であり、
- (b) (イ) 樹脂成分(ポリアミド樹脂+ポリオレフィン+変性ポリオレフィン)とカルボキシル基含有化合物とを投入する第一のホッパー1と、(ロ)得られた繊維強化ポリマー組成物を押出すためのダイス2と、(ハ)前記第一のホッパー1から下流側に向かってL/D1.5~2.0の位置に設けられたガラス繊維を投入する第二のホッパー3と、(ニ)前記第二のホッパー3と前記ダイス2の間に設けられた真空ベント部4と、(ホ)前記第一のホッパー1と前記第二のホッパー3との間に設けられた少なくとも2組の第一のニーディングゾーン5、5'...と、(ヘ)前記第二のホッパー3と前記真空ベント部4との間に設けられた少なくとも1組の第二のニーディングゾーン6とを有し、
- (c) 前記第二のホッパー3から上流側にL/D3.5~7.5の温度を290~320℃とし、
- (d) その他の部分を260~290℃とし、
- (e) ダイス出口での樹脂の温度を260~290℃とする。

〔0036〕二軸押出機のL/D比については2.5未満であると十分な混練ができない。好ましいL/D比は2.5~3.5である。

〔0037〕第一のホッパー(メインホッパー)1、第二のホッパー3、真空ベント部4及びダイス2はそれぞれ公知の構造のものでよい。

〔0038〕第二のホッパー3とダイス2との距離はL/D5~2.0であるが、L/Dが5未満であると樹脂成分とガラス繊維との混練が不十分となり、またL/Dが2.0を超えると樹脂成分の劣化が起こるおそれが大きくなる。

〔0039〕第二のホッパー3と真空ベント部4との距離はL/D3~1.0に設定するのが好ましい。両者の距離L/Dが3未満であるとガラス繊維の結束剤が未溶融でベントの効果が少なく、また1.0を超えるとベントアップしやすくなる。

〔0040〕第一のニーディングゾーン5、5'...及び第二のニーディングゾーン6はいずれも少なくとも1組以上設ける。各ニーディングゾーンはL/Dが1/4~1/8程度のニーディングディスクを4枚以上連続して組合せたもの(L/D1~4)とするのが好ましい。ニーディングゾーン5、5'...がないか又は十分な長さを

有さないと樹脂成分の混練が不十分であり、可塑化が十分でない。

〔0041〕ニーディングディスクが不足してニーディングゾーン6の長さがL/D1より短い場合、ガラス繊維の投入による樹脂の冷却が進み、ガラス繊維の混入が阻害されたり、サージング(脈流)が起こる等、生産に支障をきたす。

〔0042〕なお一般的に第一のニーディングゾーン5、5'の先端部は第一のホッパー1の下流側L/D5~2.0の位置にあり、合計長さはL/D2~8程度である。また第二のニーディングゾーン6の先端部は第二のホッパー3の下流側L/D2~6の位置にあり、合計の長さはL/D1~4程度である。

〔0043〕また第二のホッパー3から上流側にL/D3.5~7.5の部分の温度が290~320℃ないと、同様にガラス繊維の混入が阻害されたり、サージングが起こるおそれがある。しかし、温度が高すぎると樹脂の劣化が起こり、所望の性能が得られない。その他の部分については、260~290℃の温度とする。またダイス出口の樹脂温度は260~290℃とするのが好ましい。

〔0044〕上記の二軸押出機の第一のホッパー(メインホッパー)1から樹脂成分を投入するとともに第二のホッパー3から表面処理したガラス繊維を投入し、100~300rpmの速度で二本のスクリューを回転しながら樹脂成分及びガラス繊維の混練を行う。混練により得られた組成物は既知の方法で容易にペレタイズできる。

〔0045〕上記の二軸押出機により製造した本発明のガラス繊維強化ポリマー組成物は、通常の射出成形法により所望の形状に成形することができる。

〔0046〕

〔作用〕本発明のガラス繊維強化ポリマー組成物は、ポリアミド樹脂と、ポリオレフィン及び不飽和カルボン酸又はその無水物による変性ポリオレフィンと、特定の結束剤及びカップリング剤で処理したガラス繊維と、アジピン酸、コハク酸等のカルボキシル基含有化合物を含有してなるので、耐熱性、耐薬品性、耐衝撃性ととも耐不凍液性、成形性、高温下での強度等に優れるとともに、その射出成形品はガラス繊維の表面浮現が極めて少なくなっている。

〔0047〕このような効果が得られる理由については必ずしも明らかではないが、ポリアミド樹脂とポリオレフィンとは相溶性が悪いが、不飽和カルボン酸変性ポリオレフィンと、カルボキシル基含有化合物とを介在させることにより両者は相溶化する。この理由はポリアミド樹脂の末端アミンと、カルボキシル基含有化合物と、変性ポリオレフィン中のカルボン酸基とが反応し、共重合体が生成するためであると考えられる。また、低分子量成分であるカルボキシル基含有化合物の添加により、組

成物の流動性、特に射出成形性が大幅に向上し、しかもこれによりガラス繊維が流れ方向に良好に配向するので、その射出成形品におけるガラス繊維の表面浮現が少なくなると考えられる。

【0048】さらに、シラン系カップリング剤とカルボキシル基または酸無水物基を有するポリマーからなる結束剤とで表面処理したガラス繊維を用いることにより、ガラス繊維とマトリックス樹脂との接着力が著しく向上する。これは結束剤中のカルボン酸基又は酸無水物基とポリアミド樹脂の末端アミンとの反応によるためであると考えられる。

【0049】

【実施例】本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明する。なお、原料となる樹脂成分としては以下のものを使用した。

〔1〕ナイロン

Ny66:〔東レ(株)製アミランCM3001N、Korshak-Zamyatonaの方法(逆適定法)(Chem. Abs. 40, 4665, '46, 同上42, 6152, '48)により測定した末端アミノ基0.034m当量/g〕

〔2〕ポリオレフィン

・ポリプロピレン(PP):〔東燃化学(株)製 J-215〕

〔3〕不飽和カルボン酸又はその無水物による変性ポリオレフィン

・無水マレイン酸変性ポリプロピレン

CMPP①〔無水マレイン酸の付加量0.2重量%〕

CMPP②〔無水マレイン酸の付加量0.25重量%〕

【0050】ガラス繊維の処理例1

(A)シラン系カップリング剤としてアミノシランを、  
(B)カルボキシル基または酸無水物基を有するポリマーからなる結束剤として、無水マレイン酸-スチレン共重合体を、それぞれ使用し、(A):(B)(重量比)を1:10として混合し、ガラス繊維処理剤とした。

【0051】次に、ガラス繊維のチョップドストランド(平均径13μm、平均長さ3mm)100重量部に対して、上記処理剤3重量部を塗布することにより、ガラス繊維を表面処理した。処理剤による表面処理は、処理剤の水性エマルジョン液に浸漬し、120℃で5分間乾燥することにより行った。以後この処理後のガラス繊維をGF①とする。

【0052】ガラス繊維の処理例2

(A)シラン系カップリング剤としてアミノシランを、  
(B)カルボキシル基または酸無水物基を有するポリマ

ーからなる結束剤としてアクリル酸-スチレン共重合体をそれぞれ使用し、(A):(B)(重量比)を1:10として混合し、ガラス繊維処理剤とした。

【0053】次に、ガラス繊維のチョップドストランド(平均径13μm、平均長さ3mm)100重量部に対して、上記処理剤3重量部を塗布することにより、ガラス繊維を表面処理した。処理剤による表面処理は、処理剤の水性エマルジョン液に浸漬し、120℃で5分間乾燥することにより行った。以後この処理後のガラス繊維をGF②とする。

【0054】ガラス繊維の処理例3

(A)シラン系カップリング剤としてエポキシシランを、(B)カルボキシル基または酸無水物基を有するポリマーからなる結束剤として無水マレイン酸-スチレン共重合体をそれぞれ使用し、(A):(B)(重量比)を1:10として混合し、ガラス繊維処理剤とした。

【0055】次に、ガラス繊維のチョップドストランド(平均径13μm、平均長さ3mm)100重量部に対して、上記処理剤3重量部を塗布することにより、ガラス繊維を表面処理した。処理剤による表面処理は、処理剤の水性エマルジョン液に浸漬し、120℃で5分間乾燥することにより行った。以後この処理後のガラス繊維をGF③とする。

【0056】実施例1~6、比較例1~5

第1表に示す配合割合でナイロン(Ny66)、ポリプロピレン(PP)及び不飽和カルボン酸又はその無水物による変性ポリプロピレン(CMPP①又は②)、及びカルボキシル基含有化合物(アジピン酸、セバシン酸、又はコハク酸)を高速ミキサーでドライブレンドし、図1に示す45φmmの二軸押出機のメインホッパーより投入した。また第2表に示す配合割合でガラス繊維(GF①~GF③)を二軸押出機の途中より投入して280℃で混練し、組成物ペレットを得た。

【0057】得られた組成物ペレットを乾燥炉で乾燥した後、射出成形により試験片を作成し、メルトフローレート、熱変形温度、乾燥条件下での引張強度、曲げ弾性率及びアイゾット衝撃強度、吸水条件下での引張強度、曲げ弾性率及びアイゾット衝撃強度、耐不凍液性、流動性、高温下(150℃)での引張強度、表面性の評価を行った。結果を第2表に示す。

【0058】なお、各組成物におけるナイロン66中のアミンと、変性ポリプロピレン中の不飽和カルボン酸又はその無水物とのモル比を第1表にあわせて示す。

【0059】

第 1 表

組成(重量部)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
Ny 6 6	60	60	60	60	60
PP	35	35	35	35	35
CMPP①	5	5	5	5	5
CMPP②	—	—	—	—	—
アジピン酸	0.3	1.0	0.01	10	—
セバシン酸	—	—	—	—	0.3
コハク酸	—	—	—	—	—
GF①	35	35	35	35	35
アミン/酸のモル比*	20	20	20	20	20

注) \*: ナイロン66中のアミンと、変性ポリプロピレン中の不飽和カルボン酸  
又はその無水物とのモル比。

【0060】

第 1 表 (続 き)

組成(重量部)	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
Ny 6 6	60	60	60	60	60
PP	35	35	35	38.8	28
CMPP①	5	5	5	1.2	—
CMPP②	—	—	—	—	12
アジピン酸	—	0.3	0.3	0.3	0.3
セバシン酸	0.3	—	—	—	—
GF①	35	—	—	35	35
GF②	—	35	—	—	—
GF③	—	—	35	—	—
アミン/酸のモル比	20	20	20	80	10

注) \*: ナイロン66中のアミンと、変性ポリプロピレン中の不飽和カルボン酸

又はその無水物とのモル比。

【0061】

第 1 表 (続 き)

組成 (重量部)	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
Ny 6 6	60	60	60	60	60
PP	35	35	35	38.8	28
CMPP①	5	5	5	1.2	—
CMPP②	—	—	—	—	12
アジピン酸	—	—	—	—	—
セバシン酸	—	—	—	—	—
コハク酸	—	—	—	—	—
GF①	35	—	—	35	35
GF②	—	35	—	—	—
GF③	—	—	35	—	—
アミン/酸のモル比	20	20	20	80	10

注) \*: ナイロン 6 6 中のアミンと、変性ポリプロピレン中の不飽和カルボン酸  
又はその無水物とのモル比。

[0062]

第 2 表

物 性	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
MFR <sup>(1)</sup>	55	55	45	55	55
熱変形温度 <sup>(2)</sup>	240	240	240	240	240
乾燥条件下					
引張強度 <sup>(3)</sup> (23 °C)	2300	2300	2300	2300	2300
曲げ弾性率 <sup>(4)</sup> (23 °C)	87000	87000	87000	87000	87000
アイゾット衝撃強度 <sup>(5)</sup>					
(23 °C)	16	16	16	16	16
(-40°C)	12	12	12	12	12
吸水条件下					
引張強度 <sup>(3)</sup> (23 °C)	1500	1500	1500	1500	1500
曲げ弾性率 <sup>(4)</sup> (23 °C)	61000	61000	61000	61000	61000
アイゾット衝撃強度 <sup>(5)</sup>					
(23 °C)	18	18	18	18	18
耐不凍液性 <sup>(6)</sup>	85	85	85	85	85
流動性 <sup>(7)</sup>	750	750	600	750	730
高温強度 <sup>(8)</sup>	1150	1150	1100	1050	1100
表面性 <sup>(9)</sup>	○	○	○	△	○

[0063]

第 2 表 (続 き)

物 性	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
MFR <sup>(1)</sup>	50	50	50	55	45
熱変形温度 <sup>(2)</sup>	240	240	240	240	230
<u>乾燥条件下</u>					
引張強度 <sup>(3)</sup> (23 °C)	2300	2200	2200	2300	2200
曲げ弾性率 <sup>(4)</sup> (23 °C)	87000	82000	84000	87000	82000
アイゾット衝撃強度 <sup>(5)</sup>					
(23 °C)	16	15	15	16	15
(-40°C)	12	11	11	12	12
<u>吸水条件下</u>					
引張強度 <sup>(3)</sup> (23 °C)	1500	1500	1500	1500	1200
曲げ弾性率 <sup>(4)</sup> (23 °C)	61000	60000	60000	60000	60000
アイゾット衝撃強度 <sup>(5)</sup>					
(23 °C)	18	17	17	18	17
耐不凍液性 <sup>(6)</sup>	85	85	85	85	85
流動性 <sup>(7)</sup>	700	700	700	750	600
高温強度 <sup>(8)</sup>	1100	1050	1050	1100	1050
表面性 <sup>(9)</sup>	○	○	○	○	○

【0064】

第 2 表 (続 き)

物 性	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
MFR <sup>(1)</sup>	14	14	14	20	8
熱変形温度 <sup>(2)</sup>	240	240	240	240	230
<u>乾燥条件下</u>					
引張強度 <sup>(3)</sup> (23 °C)	2300	2200	2200	2300	2200
曲げ弾性率 <sup>(4)</sup> (23 °C)	87000	82000	84000	87000	82000
アイゾット衝撃強度 <sup>(5)</sup>					
(23 °C)	16	15	15	16	15
(-40°C)	12	11	11	12	12
<u>吸水条件下</u>					
引張強度 <sup>(3)</sup> (23 °C)	1500	1500	1500	1500	1200
曲げ弾性率 <sup>(4)</sup> (23 °C)	61000	60000	60000	61000	60000
アイゾット衝撃強度 <sup>(5)</sup>					
(23 °C)	18	17	17	18	17
耐不凍液性 <sup>(6)</sup>	85	85	85	85	85
流動性 <sup>(7)</sup>	500	500	500	600	400
高温強度 <sup>(8)</sup>	950	900	900	950	900
表面性 <sup>(9)</sup>	×	×	×	×	×

【0065】(1) MFR: メルトフローレート、JIS K7210により275℃、2160gの荷重下で測定(単位はg/10分)。

(2) 熱変形温度: 一定速度(2℃/分)で昇温したとき、110mm×4mm×12.7mmの試験片(単純ばり)が一定荷重(18.6kg)を受けて所定量(0.25mm)だけ撓むときの温度をJIS K7207により測定(単位は℃)

きに、110mm×4mm×12.7mmの試験片(単純ばり)が一定荷重(18.6kg)を受けて所定量(0.25mm)だけ撓むときの温度をJIS K7207により測定(単位は℃)

(3) 引張強度: 23℃においてJIS K7113により測定(単位は $\text{kg}/\text{cm}^2$ )。 (4) 曲げ弾性率: 23℃においてJIS K7203により測定(単位は $\text{kg}/\text{cm}^2$ )。 (5) アイゾット衝撃強度: 23℃及び-40℃においてJIS K7110により測定(単位は $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$ )。

(6) 耐不凍液性: 市販自動車用ロングライフクーラントの50%水溶液に140℃で200時間浸漬後、吸水状態の引張強度を測定し、元の引張強度を100としたときの引張強度保持率(%)により表す。

(7) 流動性: スパイラルフロー試験用金型(金型温度50℃、肉厚2mm)を用いて、射出圧力800 $\text{kg}/\text{cm}^2$ にて測定したスパイラルフロー長(単位はmm)により表す。

(8) 高温強度: 150℃においてJIS K7113により測定(単位は $\text{kg}/\text{cm}^2$ )。

(9) 表面性: 射出成形品を目視にて観察し、下記の通り評価した。

○: 表面が平滑。

△: わずかにガラス繊維が表面に浮現している。

×: ガラス繊維の表面浮現が目立つ。

【0066】なお、(3)～(5)においては、それぞれ乾燥条件下及び吸水条件下において測定を行った。乾燥条件下とは射出成形直後のものをデシケータに入れ、75時間、23℃に保ったものであり、吸水条件下とは射出成形品を100℃の水に24時間浸漬したものである。

【0067】第2表から明らかなように、本発明の繊維強化ポリマー組成物は、熱変形温度、乾燥条件下での引\*

\* 張強度、曲げ弾性率及びアイゾット衝撃強度、吸水条件下での引張強度、曲げ弾性率及びアイゾット衝撃強度、耐不凍液性の全てが良好であり、さらに、射出成形性、高温強度に優れており、しかも、ガラス繊維の成形体表面への浮現がほとんどなかった。

【0068】

【発明の効果】以上に詳述したように、本発明の繊維強化ポリマー組成物は、ポリアミド樹脂と、ポリオレフィン及び不飽和カルボン酸又はその無水物による変性ポリオレフィンと、特定の結束剤及びカップリング剤で処理したガラス繊維と、アジピン酸、コハク酸等のカルボキシル基含有化合物とを含有してなるので、耐熱性、耐薬品性、耐衝撃性とともな耐不凍液性、成形性、高温下での強度等に優れるとともに、その射出成形品はガラス繊維の表面浮現が極めて少なくなっている。

【0069】このような本発明の組成物は自動車のラジエータタンク等のエンジン周辺部品やボビン等の電気機器部品等に使用するのに特に好適である。

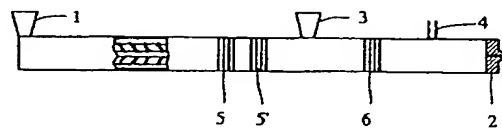
【図面の簡単な説明】

20 【図1】本発明のガラス繊維強化ポリマー組成物の製造に使用しうる2軸押出機の一例を示す部分断面概略図である。

【符号の説明】

- 1・・・第一のホッパー
- 2・・・ダイス
- 3・・・第二のホッパー
- 4・・・ベント
- 5, 5'・・・第一のニーディングゾーン
- 6・・・第二のニーディングゾーン

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.

C08L 77/00

識別記号

LQS

庁内整理番号

9286-4J

FI

技術表示箇所

(72)発明者 八木 幸彦

神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号 東燃化学株式会社技術開発センター内

(72)発明者 岩浪 邦夫

神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号 東燃化学株式会社技術開発センター内